

13.09.2004

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

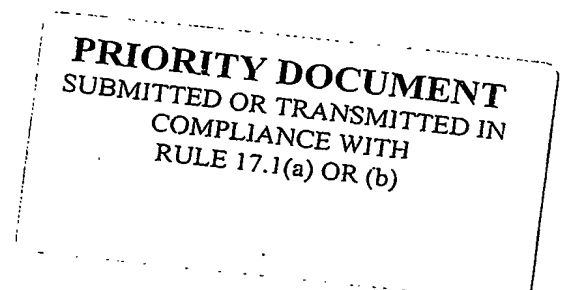
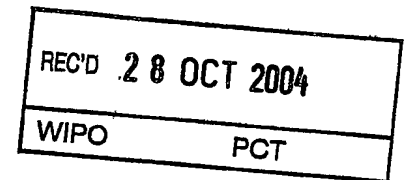
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 9月18日

出願番号  
Application Number: 特願2003-325852  
[ST. 10/C]: [JP 2003-325852]

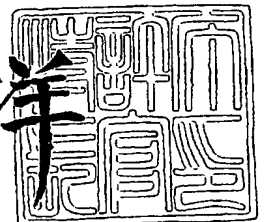
出願人  
Applicant(s): 松下電器産業株式会社



2004年10月15日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川 洋



【書類名】 特許願  
【整理番号】 2205050046  
【提出日】 平成15年 9月18日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H01M 2/14  
H01M 2/18

【発明者】  
【住所又は居所】 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内  
【氏名】 鈴木 剛平

【発明者】  
【住所又は居所】 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内  
【氏名】 大畠 積

【発明者】  
【住所又は居所】 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内  
【氏名】 中島 潤二

【発明者】  
【住所又は居所】 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内  
【氏名】 藤野 明子

【発明者】  
【住所又は居所】 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内  
【氏名】 生田 茂雄

【発明者】  
【住所又は居所】 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内  
【氏名】 林 徹也

【発明者】  
【住所又は居所】 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内  
【氏名】 福本 友祐

【発明者】  
【住所又は居所】 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内  
【氏名】 笠松 真治

【特許出願人】  
【識別番号】 000005821  
【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】  
【識別番号】 100097445  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 岩橋 文雄

【選任した代理人】  
【識別番号】 100103355  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 坂口 智康

【選任した代理人】  
【識別番号】 100109667  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 内藤 浩樹

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 011305  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1

【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 9809938

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

複合リチウム酸化物からなる正極と、リチウムを保持しうる材料からなる負極と、セパレータと、非水溶媒からなる電解液により構成されるリチウムイオン二次電池において、前記正極または前記負極の少なくともいずれか一方に、無機酸化物フィラーおよび結着剤からなる多孔膜層が接着形成されており、前記結着剤は非水溶性であり、そのうち少なくとも 1 種は結晶融点および分解開始温度が 250℃以上であることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

**【請求項 2】**

前記負極が、水溶性結着剤を含むことを特徴とする請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池。

**【請求項 3】**

前記多孔膜層の結着剤の少なくとも 1 種は、ポリアクリロニトリル単位を含むゴム性状高分子であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のリチウムイオン二次電池。

**【請求項 4】**

前記正極および前記負極が、前記セパレータを介して捲回構成されていることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

**【請求項 5】**

前記多孔膜層のフィラーがアルミナを主成分とし、その多孔膜層に占める含有率が 50 重量部以上 99 重量部以下であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

**【請求項 6】**

前記多孔膜層の厚みが 0.5  $\mu\text{m}$  以上 20  $\mu\text{m}$  以下であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

**【請求項 7】**

前記セパレータの厚みが 8  $\mu\text{m}$  以上 30  $\mu\text{m}$  以下であることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

【書類名】明細書

【発明の名称】リチウムイオン二次電池

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐短絡性および耐熱性などの安全性に優れたリチウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池などの化学電池では、正極と負極との間に、それぞれの極板を電氣的に絶縁し、さらに電解液を保持する役目をもつセパレータがある。リチウムイオン二次電池では、現在、主にポリエチレンからなる微多孔性薄膜シートが使われている。

しかしながら、これら樹脂からなるシート状セパレータは、概して低温で収縮しやすく、よって内部短絡や釘のような鋭利な形状の突起物が電池を貫いた時、瞬時に発生する短絡反応熱により短絡部が拡大し、さらに多大な反応熱を発生させ、異常過熱を促進するという課題を有していた。

そこで、上記課題を含めた安全性を向上させるために、シート状セパレータの上に無機粒子を含む多孔膜層を形成する技術(特許文献1および2参照)や、ガラス転移点の低い樹脂にて電極上に多孔膜を形成する技術(特許文献3参照)、さらに目的は異なるがアルミナなどの固体粒子と水溶性ポリマーからなる保護層を電極上に形成する技術(特許文献4参照)が提案されている。

【特許文献1】特開2001-319634号公報

【特許文献2】特開2002-8730号公報

【特許文献3】特開平11-144706号公報

【特許文献4】特開平9-147916号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

しかしながら特許文献1および2については、多孔膜層がシート状セパレータの上に形成されているため、内部短絡部においては、多大な発熱によりシート状セパレータとともに多孔膜層も収縮するという欠点を有する。そもそもこの技術はリチウムのデンドライト成長抑制や高率放電特性向上を目的としたものであり、内部短絡や釘刺し時の安全性を保障できないことはやむをえない。

【0004】

また特許文献3については、従来セパレータと同様、短絡発熱時に樹脂が軟化しシャットダウン効果を発現させるものであるが、例えば内部短絡の代用評価である釘刺し試験において、試験条件によっては内部短絡時の発熱温度は局所的に数百℃を超えるため、樹脂の軟化や焼失による多孔膜層の変形に伴って、釘が正負極を貫くために異常過熱を引き起こす場合がある。よって樹脂のシャットダウン効果を利用する手段は、内部短絡に対する絶対的な安全機構とはなり得ない。このことは特許文献3に記されている「セパレータとの併用」においても同様である。

【0005】

さらに特許文献4については、耐熱性に優れた無機固体粒子およびポリアクリル酸誘導体・セルロース誘導体などの水溶性ポリマーを含むため、短絡発熱時に膜自体の変形抑止は期待できる。しかしリチウムイオン二次電池の負極には、現在一般的にスチレン-ブタジエン共重合体ゴム粒子(SBR)およびその変性体を活用することが多い。これは従来結着剤例えばポリフッ化ビニリデン(PVDF)よりも少量添加が可能でリチウムイオンの受入れ性が向上するためであり、この結着剤を用いる場合は通常活物質層を芯材(銅箔など)に塗布するために増粘剤として水溶性セルロース系樹脂を併用する。このような負極に特許文献4の多孔膜層を塗布した場合、負極中の増粘剤が乾燥前の多孔膜層中に含まれる水により膨潤し、負極が変形するという不具合が生じる。変形を免れた負極は実用に

供するものの、歩留が大幅に低下するため実用に適さない。

【0006】

本発明は上記課題を解決するもので、高いリチウムイオン受入れ性を有する負極の活用が可能であり、かつ耐熱性に優れた多孔膜層を、従来のシート状セパレータと併用したりリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の要旨は、複合リチウム酸化物からなる正極と、リチウムを保持しうる材料からなる負極と、セパレータと、非水溶媒からなる電解液により構成されるリチウムイオン二次電池において、前記正極または前記負極の少なくともいずれか一方に、無機酸化物フィラーおよび結着剤からなる多孔膜層が接着形成されており、前記結着剤は非水溶性であり、そのうち少なくとも1種は結晶融点および分解開始温度が250℃以上とするところにある。

【0008】

正負極のいずれかの上に多孔膜層が形成されることにより、特許文献1および2で懸念された、多大な発熱によりシート状セパレータとともに多孔膜層も収縮するという課題は回避できる。

【0009】

また多孔膜層に用いる結着剤の分解や熱変形に対する耐熱性が向上しているため、特許文献3で懸念された、樹脂の軟化や焼失による多孔膜層の変形という課題は回避できる。

【0010】

さらにはこの結着剤が非水溶性であるため、水溶性結着剤を含む高性能負極と組み合わせても、特許文献4で懸念された、負極の変形による歩留低下という課題をも回避できる。

【発明の効果】

【0011】

以上のように本発明によれば、高いリチウムイオン受入れ性を有する負極の活用が可能であり、かつ耐熱性に優れた多孔膜層を、従来のシート状セパレータと併用したりリチウムイオン二次電池を提供することが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明の好ましい態様を以下に示す。

【0013】

まず本発明の骨子である多孔膜層については、以下に詳述する正負極のいずれかに接着形成されていなければならない。まずセパレータ上に接着形成した場合、前述した特許文献1および2にもあるように、自身の耐熱性にかかわらず、内部短絡部に伴う多大な発熱によって、シート状セパレータとともに多孔膜層も収縮するという欠点を有する。また単独に多孔膜層でシートを形成する場合、シート形状を保持する観点からその厚みを相当に大きくする必要がある上、多量の結着剤を必要とするため、特性および設計容量維持の観点から好ましくない。

【0014】

また多孔膜層に結着剤として用いられるのは、非水溶性である必要がある。この理由は前述したように、高性能負極の殆どはセルロース系などの水溶性樹脂を増粘剤として含むため、多孔膜層に水溶性結着剤を用いた場合、負極中の増粘剤が乾燥前の多孔膜層中に含まれる水により膨潤し、負極が変形し歩留が大幅に低下するという不具合を引き起こすからである。またこれら非水溶性結着剤のうち少なくとも1種は、結晶融点および分解開始温度が250℃以上であることが必須となる。この理由も前述したように、内部短絡の代用評価である釘刺し試験において、試験条件によっては内部短絡時の発熱温度は局所的に数百℃を超えるため、結晶性であり結晶融点が高いものや、非結晶性であっても分解開始温度が低いものは、樹脂の軟化や焼失による多孔膜層の変形に伴って、釘が正負極を貫き

異常過熱を引き起こすからである。以上の不具合を回避するため、多孔膜層の少なくとも 1 種は、非結晶性で耐熱性が高くゴム弾性を有する、ポリアクリロニトリル単位を含むゴム性状高分子であることが好ましい。このような材料を結着剤として含む多孔膜層を備えたりリチウムイオン二次電池は、結晶性を有し膜質が硬い多孔膜層を備えた電池と異なり、正負極にセパレータを介し捲回構成する場合、多孔膜がひび割れなどにより損失しないため、歩留を高く維持しつつ生産できるという利点を有する。

#### 【0015】

さらに多孔膜層にフィラーとして用いられるのは、無機酸化物でなければならない。各種樹脂微粒子もフィラーとしては一般的であるが、前述のように耐熱性が必要である上に、リチウムイオン二次電池の使用範囲内で電気化学的に安定である必要があり、これら要件を満たしつつ塗料化に適する材料としては無機酸化物が最も好ましい。またこの無機酸化物は電気化学的安定性の観点からアルミナであり、その多孔膜層に占める含有率が 50 重量部以上 99 重量部以下であることがより好ましい。50 重量部を下回る結着剤過多な場合、アルミナ間の隙間で構成される細孔構造の制御が困難になり、99 重量部を上回る結着剤過少な場合、多孔膜層の密着性が低下するため脱落による機能の損失が引き起こされるからである。この無機酸化物は複数種を混合あるいは多層化して用いても良い。特にメディアン径の異なる同一種の無機酸化物を混合して用いることは、より緻密な多孔膜層を得るために好ましい態様の 1 つである。

#### 【0016】

この多孔膜層の厚みは特に限定されないものの、前述した多孔膜層の効用を発揮しつつ設計容量を維持する観点から、組み合わせるセパレータ厚との総和が現セパレータ仕様 (15~30  $\mu\text{m}$ ) と同程度、すなわち 0.5~20  $\mu\text{m}$  であることがより好ましい。

#### 【0017】

正極については、活物質としてコバルト酸リチウムおよびその変性体 (アルミニウムやマグネシウムを共晶させたものなど)・ニッケル酸リチウムおよびその変性体 (一部ニッケルをコバルト置換させたものなど)・マンガン酸リチウムおよびその変性体などの複合酸化物を挙げることができる。結着剤としてはポリテトラフルオロエチレン (PTFE)・変性アクリロニトリルゴム粒子バインダー (日本ゼオン (株) 製 BM-500B など) を増粘効果のあるカルボキシメチルセルロース (CMC)・ポリエチレンオキシド (PEO)・可溶性変性アクリロニトリルゴム (日本ゼオン (株) 製 BM-720H など) と組み合わせても良く、また単一で結着性・増粘性の双方を有する PVDF およびその変性体を単独または組み合わせ用いても良い。導電剤としてはアセチレンブラック・ケッチェンブラック・各種グラファイトを単独あるいは組み合わせ用いて良い。

#### 【0018】

負極については、活物質として各種天然黒鉛および人造黒鉛・シリサイドなどのシリコン系複合材料・および各種合金組成材料を用いることができる。結着剤としては PVDF およびその変性体をはじめ各種バインダーを用いることができるが、前述のようにリチウムイオン受入れ性向上の観点から、SBR およびその変性体を CMC をはじめとするセルロース系樹脂と併用・少量添加するのがより好ましいといえる。

#### 【0019】

電解液については、塩として  $\text{LiPF}_6$  および  $\text{LiBF}_4$  などの各種リチウム化合物を用いることができる。また溶媒としてエチレンカーボネート (EC)、ジメチルカーボネート (DMC)、ジエチルカーボネート (DEC)、メチルエチルカーボネート (MEC) を単独および組み合わせ用いることができる。また正負極上に良好な皮膜を形成させたり、過充電時の安定性を保証するために、ビニレンカーボネート (VC) やシクロヘキシルベンゼン (CHB) およびその変性体を用いることも可能である。

#### 【0020】

セパレータについては、リチウムイオン二次電池の使用範囲に耐えうる組成であれば特に限定されないが、ポリエチレン・ポリプロピレンなどのオレフィン系樹脂の微多孔フィルムを、単一あるいは複合して用いるのが一般的でありまた態様として好ましい。このセ

パレータの厚みは特に限定されないものの、前述した多孔膜層の効用を発揮しつつ設計容量を維持する観点から、組み合わせる多孔膜厚との総和が現セパレータ仕様(15~30  $\mu\text{m}$ )と同程度、すなわち10~25  $\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

#### 【実施例1】

##### 【0021】

コバルト酸リチウム3kgを、呉羽化学(株)製PVDF#1320(固形分12重量部のN-メチルピロリドン(NMP)溶液)1kg、アセチレンブラック90gおよび適量のNMPとともに双腕式練合機にて攪拌し、正極ペーストを作製した。このペーストを15  $\mu\text{m}$ 厚のアルミニウム箔に塗布乾燥し、総厚が160  $\mu\text{m}$ となるように圧延した後、円筒型18650に挿入可能な幅にスリットし、正極フープを得た。

##### 【0022】

一方、人造黒鉛3kgを、日本ゼオン(株)製スチレン-ブタジエン共重合体ゴム粒子結着剤BM-400B(固形分40重量部)75g、CMC30gおよび適量の水とともに双腕式練合機にて攪拌し、負極ペーストを作製した。このペーストを10  $\mu\text{m}$ 厚の銅箔に塗布乾燥し、総厚が180  $\mu\text{m}$ となるように圧延した後、円筒型18650に挿入可能な幅にスリットし、負極フープを得た。

##### 【0023】

これらの正負極を、20  $\mu\text{m}$ 厚のポリエチレン微多孔フィルムをセパレータとして捲回構成し、所定の長さで切断して電槽缶内に挿入し、EC・DMC・MEC混合溶媒にLiPF<sub>6</sub>を1MとVCを3重量部溶解させた電解液を、5.5g添加して封口し、円筒型18650リチウムイオン二次電池を作製した。これを比較例1とする。

##### 【0024】

一方、メディアン径0.3  $\mu\text{m}$ のアルミナ970gを、日本ゼオン(株)製ポリアクリロニトリル変性ゴム結着剤BM-720H(固形分8重量部)375gおよび適量のNMPとともに双腕式練合機にて攪拌し、多孔膜ペーストを作製した。このペーストをポリエチレン微多孔フィルム上に片側5  $\mu\text{m}$ ずつ塗布乾燥し、あとは比較例1と同様に電池を作製した。これを比較例2とする。

##### 【0025】

これに対し、上記多孔膜ペーストを比較例1の正極フープ上に片側5  $\mu\text{m}$ ずつ塗布乾燥し、あとは比較例1と同様に作製した電池を実施例1とする。

##### 【0026】

さらに、上記多孔膜ペーストを比較例1の負極フープ上に片側0.3・0.5・1・5・10・15・20・30  $\mu\text{m}$ ずつ塗布乾燥し、あとは比較例1と同様に作製した電池を比較例3・実施例2~7・比較例4とする。

##### 【0027】

さらに、実施例4(多孔膜片側5  $\mu\text{m}$ )と組み合わせるポリエチレン微多孔フィルムの厚みを、6・8・10・15・25・30・40  $\mu\text{m}$ とし、あとは実施例4と同様に作製した電池を比較例5・実施例8~12・比較例6とする。

##### 【0028】

さらに、実施例4(アルミナ97重量部)に対し、アルミナを30・50・70・90・95・99・99.5重量部とし、あとは実施例4と同様に作製した電池を比較例7・実施例13~17・比較例8とする。

##### 【0029】

さらに、実施例4(結着剤がBM-720H)に対し、CMCおよびPVDFを用い、あとは実施例4と同様に作製した電池を比較例9および10とする。

##### 【0030】

さらに、実施例4(フィラーが0.3  $\mu\text{m}$ 径アルミナ)に対し、同一径のポリエチレンビーズおよびチタニアを用い、あとは実施例4と同様に作製した電池を比較例11および実施例18とする。

##### 【0031】



さらに、実施例 4（負極結着剤が BM400B/1 重量部と CMC/1 重量部）に対し、負極結着剤を前述の PVDF # 1320/8 重量とし、あとは実施例 4 と同様に作製した電池を実施例 19 とする。

【0032】

これらの電池を、以下に示す方法にて評価した。その結果を、構成条件と併せて表 1 に記す。

【0033】

【表1】

電池No	多孔膜層				セパレータ	負極 結着剤 種類	多孔質 密着性	各種 柔軟性	有様 外観	充放電特性		耐熱し安全性									
	フッ素		結着剤							設計容量 (mAh)	充電 (mAh)	400mA (mAh)	放電 (mAh)	耐熱度5mm/秒		耐熱度180mm/秒					
	膜厚 (mm)	種類	添加量 (重量%)	種類										種類	種類	1秒後	90秒後	1秒後	90秒後		
実施例 1	5	アルミナ	97	なし	320 (非結晶)	BM-720H	OK	0	変化なし	1944	1941	1938	1819	72	91	70	88				
実施例 2	0.5						OK	0	変化なし	2008	2010	2006	1879	76	89	69	93				
実施例 3	1						OK	0	変化なし	2001	1999	1996	1881	71	92	74	84				
実施例 4	5						OK	0	変化なし	1943	1941	1938	1821	74	94	72	89				
実施例 5	10						OK	0	変化なし	1872	1875	1874	1759	68	88	78	90				
実施例 6	15	アルミナ	97	なし	320 (非結晶)	BM-720H	OK	0	変化なし	1801	1799	1796	1688	69	96	69	96				
実施例 7	20						OK	0	変化なし	1729	1730	1728	1622	77	90	70	91				
実施例 8							OK	0	変化なし	2126	2124	2119	1989	72	91	73	94				
実施例 9							OK	0	変化なし	2084	2080	2086	1962	70	97	74	87				
実施例 10							OK	0	変化なし	2014	2016	2012	1902	65	93	72	95				
実施例 11		アルミナ	97	なし	320 (非結晶)	BM-720H	OK	0	変化なし	1873	1874	1870	1760	74	96	71	90				
実施例 12							OK	0	変化なし	1800	1787	1792	1679	71	89	73	94				
実施例 13	5						OK	0	変化なし	1942	1940	1937	1784	66	88	69	81				
実施例 14	70						OK	0	変化なし	1944	1939	1938	1805	70	96	72	89				
実施例 15	90						OK	0	変化なし	1839	1938	1935	1819	70	94	68	88				
実施例 16	95	アルミナ	97	なし	320 (非結晶)	BM-720H	OK	0	変化なし	1944	1942	1939	1823	73	91	73	88				
実施例 17							OK	1	変化なし	1941	1940	1837	1819	69	88	74	92				
実施例 18							OK	0	変化なし	1943	1942	1940	1811	72	90	71	93				
実施例 19	97						OK	2	変化なし	1946	1944	1941	1799	70	93	69	90				
比較例 1	なし						アルミナ	なし	なし	なし	PVDF	OK	2	変化なし	1945	1944	1941	1888	146	—	138
比較例 2	セパレータ	5	なし	なし	なし		OK	0	変化なし	2015	2014	2003	1888	146	—	138	—				
比較例 3	0.3	アルミナ	97	なし	320 (非結晶)	BM-720H	OK	0	変化なし	1944	1939	1935	1812	81	151	69	93				
比較例 4	30						OK	0	変化なし	2010	2011	2008	1887	78	139	77	136				
比較例 5							OK	1	変化なし	1584	1581	1574	1386	73	94	75	96				
比較例 6							OK	0	変化なし	2157	2151	2146	2010	79	144	81	149				
比較例 7							OK	0	変化なし	1656	1653	1649	1488	70	87	71	90				
比較例 8	負極	5	97	なし	320 (非結晶)	BM-720H	OK	0	変化なし	1940	1940	1848	1822	1472	71	95	73	94			
比較例 9							NG	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例 10								OK	8	変化あり	1938	1935	1808	88	146	76	100				
比較例 11								OK	5	変化なし	1942	1940	1936	1810	78	141	73	94			
比較例 12								OK	0	変化なし	1938	1937	1934	1816	146	—	142	—			

【0034】

(多孔膜密着性)

正負極およびセパレータ上に塗布乾燥して得られた直後の多孔膜の状態を目視観察した。欠けやクラック・脱落の痕跡が見られたものを「NG」、状態が良好なものを「OK」として表1中に示した。

**(負極外観)**

正負極およびセパレータ上に塗布乾燥して得られた直後の負極の状態を目視観察した。寸法変化などの不具合が見られたものを「変化あり」、その他を「変化なし」として表1中に示した。

**(多孔膜柔軟性)**

多孔膜を配した正負極とポリエチレン微多孔フィルムセパレータとを捲回構成する際、主に巻芯近くの多孔膜の状態を目視観察した。各10個ずつの捲回仕掛品について、捲回によって欠けやクラック・脱落が生じた仕掛品の数量を表1中に示した。

**(電池設計容量)**

電槽缶の径18mmに対し、捲回仕掛品の径は挿入性を重視し16.5mmとした。そのときの正極重量(正極活物質1gにつき142mAh)から求めた電池設計容量を表1中に示した。

**(電池充放電特性)**

封口後の完成電池(捲回による欠け・クラック・脱落のない良品)について2度慣らし充放電を行い、45℃環境で7日間保存した後、以下の充放電を行った。

**【0035】**

充電: 1400mA/4.2V-100mA/CV、放電: 400mA/3V

充電: 1400mA/4.2V-100mA/CV、放電: 4000mA/3V

このときの充放電容量を表1中に示した。

**(釘刺し安全性)**

電池充放電特性評価後の電池について、以下の充電を行った。

**【0036】**

1400mA/4.25V-100mA/CV

充電後の電池について、2.7mm径の鉄製丸釘を、20℃環境下で5および180mm/秒の速度で貫通させたときの発熱状態を観測した。この電池の貫通箇所における1秒後および90秒後の到達温度を表1中に示した。

**【0037】**

以下、順を追って評価結果を記す。

**【0038】**

まず多孔膜層の有無についてであるが、多孔膜層が存在しない比較例1が釘刺し速度の如何に関わらず1秒後に過熱が顕著であるのに対し、多孔膜層を正負極上に接着形成させた実施例1および2は、釘刺し後の過熱が大幅に抑制されていることがわかる。これら試験後の電池を分解し調べたところ、全ての電池においてセパレータが広範囲に及んで溶融しているが、実施例1および2については、多孔膜層がその原形を留めていることがわかった。このことから、多孔膜層の耐熱性が十分な場合、釘刺し後に起こる短絡による発熱においても膜構造は破壊されず、短絡箇所の拡大を抑止できたため、大幅な過熱を防げたものと考えられる。

**【0039】**

一方、多孔膜層がセパレータ上に接着形成された比較例2は、釘刺し速度が遅い場合に過熱が促進されていることがわかる。電池を分解して調べたところ、前述したセパレータの溶融に伴い、多孔膜層も変形していることが確認できた。この理由として、本発明の多孔膜層は、水平方向の構造は接着形成される基板(正負極およびセパレータ)によって保持されるため、如何に多孔膜層自身に耐熱性があっても、収縮や溶融といった基板(セパレータ)の形状変化にやむなく追従せざるを得ないことが反映された結果といえる。

**【0040】**

ここで、内部短絡の代用評価である釘刺し試験の特徴とデータの解釈について詳述する。まず釘刺しによる過熱については、過去の実験結果から、以下のように説明できる。すなわち、まず正負極が接触(短絡)することによりジュール熱が発生し、この熱によって耐熱性の低い材料(セパレータ)が溶融し、強固な短絡部を形成する。これによってジュール熱の発生が継続され、正極の熱的不安定領域(160℃以上)に至って過熱暴走する

というものである。

#### 【0041】

種々の先例において、過熱暴走が確認されなかった仕様においても、本実施例においては一部過熱の促進が観察できた。具体的には釘刺し速度を減じた場合であるが、このメカニズムについては以下のように考えられている。すなわち、釘刺し速度を減じて単位時間当りの短絡面積を限定した場合、相当の熱量が限定箇所に集中することになり、正極の熱的不安定領域に達するのが早まる。一方、釘刺し速度を増して単位時間当りの短絡面積を拡大した場合、熱が大面積中に分散されることになり、正極の熱的不安定領域に達しにくくなるというものである。現在、各種用途においてリチウムイオン二次電池の安全規格がより厳しくなる中で、多孔膜層の耐熱性を利用することで、釘刺し速度（短絡状態）の如何に関わらず過熱暴走が抑止できる本発明は、より実用性の高い技術であるといえる。

#### 【0042】

続いて多孔膜層の厚みについてであるが、膜厚が小さすぎると耐熱性が十分に発揮できないために過熱が抑止できず（比較例3）、逆に膜厚が大きすぎると捲回仕掛品における極板長が短くなることから設計容量が大幅に低下する上に高率放電容量が低下する（比較例4）ことが確認できた。よって本発明の効果を具現化できる範囲として、多孔膜層の厚みは0.5～20  $\mu\text{m}$ の範囲であることが望ましい。

#### 【0043】

さらにセパレータ（ポリエチレン微多孔フィルム）の厚みについてであるが、薄すぎるとセパレータ溶融の加速に伴って過熱が抑止できず（比較例5）、逆に厚すぎると捲回仕掛品における極板長が短くなることから設計容量が大幅に低下する上に高率放電容量が低下する（比較例6）ことが確認できた。よって本発明の効果を具現化できる範囲として、セパレータの厚みは8～30  $\mu\text{m}$ の範囲であることが望ましい。

#### 【0044】

さらにフィラーであるアルミナの比率についてであるが、アルミナが少なすぎる（結着剤が多すぎる）と高率放電容量の低下が見られた（比較例7）。これは結着剤が過剰なため、フィラー間の隙間が十分に確保できなくなり多孔膜のイオン導電性が低下したためと考えられる。逆にアルミナが多すぎる（結着剤が少なすぎる）と結着効果が不十分なため、多孔膜の脱落や欠けが頻発したため電気を構成するには至らなかった（比較例8）。よって本発明の効果を具現化できる範囲として、アルミナの比率は50～99重量部の範囲であることが望ましい。

#### 【0045】

さらに多孔膜層中の結着剤についてであるが、CMC（比較例9）およびPVDF（比較例10）を用いた場合、釘刺し速度を減じたときに過熱が抑止できない結果となった。これらの電池を分解して調べたところ、セパレータのみならず多孔膜層も変形していることが確認できた。この理由は以下のように考えることができる。すなわち、短絡によるジュール熱により比較例9についてはCMC（分解開始温度245℃）の焼失により多孔膜層の接着性が損なわれ、比較例10についてはPVDF（結晶融点174℃）の融解により多孔膜層の変形が起これ、いずれの場合も釘の貫通により強固な短絡箇所が形成され過熱を抑止できなかったというものである。よって多孔膜層に用いられる結着剤については、自身の焼失や溶融が起これにくいもの、具体的には結晶融点および分解開始温度が250℃以上のものを少なくとも1種用いることが必須となる。さらにその具体例として、非結晶性で耐熱性が高い（320℃）、ポリアクリロニトリル単位を含むゴム性状高分子であることが好ましい。この結着剤はゴム弾性を有するが、この性質が本実施例のような捲回構成による電池にとって非常に好ましい効果を発揮する。表1にあるように、比較例9および10は、柔軟性の指標である捲回後の多孔膜外観が芳しくない（計10個中の不良が8個および5個）が、結着剤がゴム弾性を有する実施例4については、捲回後も多孔膜の形状は十分に保持されている（不良なし）。また比較例9については、多孔膜形成後に負極の変形による外観不良が見られた。これは前述のように、負極中の増粘剤が乾燥前の多孔膜層中に含まれる水により膨潤した結果であると考えられる。このような歩留の低い

生産を回避するためにも、多孔膜層に非水溶性結着剤を用い、負極作製とは異なる溶剤を用いて多孔膜層を形成することが必須であるといえる。

**【0046】**

さらにフィラーの種類についてであるが、アルミナに換えてチタニアを用いた場合（実施例18）、ほぼアルミナと同様の諸機能を果たすことが確認できた。ところがポリエチレンビーズ（PEビーズ）を用いた場合、釘刺し安全性については多孔膜層がないに等しい結果であった。基本的にセパレータである微多孔性フィルムと同レベルの耐熱性しか有さないフィラーを用いた場合、本発明の機能は果たせないことがわかる。よってフィラーには無機酸化物を選択することが必須であると考ええる。

**【0047】**

最後に負極についてであるが、実施例19に示すように負極結着剤として有機溶剤系であるPVDFを選択しても十分に本発明の機能は果たせる。しかしながら、負極結着剤量の多さに起因してリチウムイオン受入れ性が低下し充電容量が漸減することや、負極板の硬さ（PVDFの性質に由来）ゆえ多孔膜の柔軟性を二次的に損なうという結果から、SBRのようにゴム弾性を有し少量添加が可能な結着剤を、水溶性結着剤（CMCなど）と併用することが望ましいと考える。

**【産業上の利用可能性】****【0048】**

本発明にかかるリチウムイオン二次電池は優れた安全性を有し、携帯電子機器等の電源として有用である。

## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 リチウムイオン二次電池において、従来の微多孔膜フィルムセパレータは低温で収縮しやすく、内部短絡により発生する短絡反応熱が異常過熱を促進するという課題を有していた。

【解決手段】 耐熱性の高い多孔膜層を活用することを骨子とし、正負極の少なくともいずれか一方に無機酸化物フィラーおよび結着剤からなる多孔膜層を接着形成することによってセパレータの熱収縮の影響を排除し、結晶融点および分解開始温度が250℃以上である非水溶性結着剤を活用することによって多孔膜の熱による諸々の変形を回避することを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 3 2 5 8 5 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 8 2 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

氏 名

松下電器産業株式会社